Ueber das Harnstoffchlorid des Benzylamin's und einige Derivate desselben.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT ZU ROSTOCK

ZUR

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

EINGEREICHT

VON

Josef Riesenfeld,

Apotheker

aus

Berlin.

1890.

BERLIN 1890.
Buchdruckerei von C. Berg, Alte Jacobstrasse 35.

Ref.: Privatdocent Dr. Töhl.

Seinem lieben Vater

in kindlicher Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Die Kenntniss der sogenannten Carbaminsäurechloride (Harnstoffchloride), deren einfachster Vertreter durch die Formel

$$CO\begin{cases} Cl \\ NH_2 \end{cases}$$

ausgedrückt wird, verdanken wir den Arbeiten *Michler's*[1]), welcher zuerst durch Einwirkung von Phosgen auf Diphenylamin ein sogenanntes „secundäres" Harnstoffchlorid erhalten hatte.[2])

$$CO\,Cl_2 + 2\,(C_6H_5)_2NH =$$

$$CO\begin{cases} Cl \\ N\,(C_6H_5)_2 \end{cases} + (C_6H_5)_2\,NH\,HCl.$$

Es findet sich in der Literatur jedoch noch eine frühere Arbeit von *Habich* und *Limpricht*[3]), in der eine Verbindung von der Zusammensetzung eines primären monoaethylirten Harnstoffchlorid's beschrieben wird:

$$C_2H_5\,NCO\,HCl$$

mit dem Siedepunkt 95°.

---

[1]) Michler, Berichte der Deutsch. Chem. Ges. VIII. 1665.

[2]) Ein einfach substituirtes Harnstoffchlorid $CO\begin{cases} Cl \\ NHR \end{cases}$ nenne ich in Zukunft ein primäres, ein zweifach substituirtes $CO\begin{cases} Cl \\ NR_2 \end{cases}$ ein secundäres Chlorid.

[3]) Habich und Limpricht. Annalen der Chem. u. Pharm. 109. 161.

Genannte Forscher benannten diesen Körper „salzsauren Cyanaethylaether“. Derselbe war entstanden durch Einwirkung von Salzsäure auf Diaethylharnstoff nach der Gleichung:

$$CO\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_2H_5\end{cases} + 2\,HCl =$$

$$C_2H_5NCO\,HCl + C_2H_5NH_2\,HCl.$$

Diese Verbindung ist jedoch, wie ich weiter unten erörtern werde, als ein primäres monoaethylirtes Harnstoffchlorid aufzufassen:

$$CO\begin{cases}Cl\\NH\,C_2H_5,\end{cases}$$

Ausser dem Eingangs erwähnten Diphenylamin unterwarf *Michler*[1]) auch noch andere Amine der Einwirkung des Phosgen's. So erhielt er aus Aethylanilin, Methylanilin und Dimethylamin die bez. Harnstoffchloride:

$$CO\begin{cases}Cl\\N\begin{cases}C_6H_5\\C_2H_5\end{cases}\end{cases}$$

Phenylaethlharnstoffchlorid,

$$CO\begin{cases}Cl\\N\begin{cases}C_6H_5\\CH_3\end{cases}\end{cases}$$

Phenylmethylharnstoffchlorid,

$$CO\begin{cases}Cl\\N(CH_3)_2\end{cases}$$

Dimethylharnstoffchlorid.

Die so gewonnenen Verbindungen stellen jedoch alle „secundäre“ Harnstoffchloride vor, wie solche ja auch aus Phosgen und secundären Aminen nur entstehen können. — Nicht ohne Interesse sind die Versuche *Michler's*[2]) über die Einwirkung der von ihm erhaltenen substituirten Harnstoffchloride auf Ammoniac, die primären und secundären Amine

[1]) Michler, Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. XII. 1165.
[2]) Michler, Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. IX. 396.

der fetten und aromatischen Reihe, wobei zweifach unsymmetrische, drei- und vierfach substituirte Harnstoffe gewonnen wurden.

So stellte *Michler* aus dem Diphenylharnstoffchlorid folgende Harnstoffe dar:

1. $$CO\begin{cases}Cl\\N(C_6H_5)_2\end{cases} + NH_3 =$$

$$CO\begin{cases}NH_2\\N(C_6H_5)_2\end{cases} + HCl.$$

Die Verschiedenheit dieses unsymmetrischen Diphenylharnstoff's von dem isomeren Carbanilid

$$CO\begin{cases}NH\,C_6H_5\\NH\,C_6H_5\end{cases}$$

trat bei der Destillation desselben mit festem Kalihydrat klar zu Tage, wobei eine glatte Spaltung in Diphenylamin, Kohlensäure und Ammoniac eintritt:

$$CO\begin{cases}NH_2\\N(C_6H_5)_2\end{cases} + H_2O =$$

$$CO_2 + NH_3 + N(C_6H_5)_2,$$

während der symmetrische Harnstoff bei dieser Operation Kohlensäure und Anilin liefert.

2. $$CO\begin{cases}Cl\\N(C_6H_5)_2\end{cases} + C_6H_5NH_2 =$$

$$CO\begin{cases}NH\,C_6H_5\\N(C_6H_5)_2\end{cases} + HCl.$$

3. $$CO\begin{cases}Cl\\N(C_6H_5)_2\end{cases} + C_6H_4CH_3NH_2 =$$

$$CO\begin{cases}NH\,C_6H_4\,CH_3\\N(C_6H_5)_2\end{cases} + HCl$$

4. $$CO\begin{cases}Cl\\N(C_6H_5)_2\end{cases} + (C_6H_5)_2NH =$$

$$CO\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{cases} + HCl.$$

Bemerkenswerth ist die Umsetzung, welche dieser Harnstoff unter der Einwirkung des Anilin's erleidet:

$$CO\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{cases} + C_6H_5NH_2 =$$

$$CO\begin{cases}NHC_6H_5\\N(C_6H_5)_2\end{cases} + NH(C_6H_5)_2.$$

Ferner wurden aus dem Phenylaethylharnstoffchlorid

$$CO\begin{cases}Cl\\N\begin{cases}C_6H_5\\C_2H_5\end{cases}\end{cases}$$

durch Anilin und Aethylamin folgende Harnstoffe gewonnen:

6. $$CO\begin{cases}NHC_6H_5\\N\begin{cases}C_6H_5\\C_2H_5.\end{cases}\end{cases}$$

Aus dem Dimethylharnstoffchlorid

$$CO\begin{cases}Cl\\N(CH_3)_2\end{cases}$$

resultirten folgende Verbindungen:

7. $$CO\begin{cases}NHC_6H_5\\N(CH_3)_2.\end{cases}$$

8. $$CO\begin{cases}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\end{cases}$$

Aus dem Phenylmethylharnstoffchlorid

$$CO\begin{cases}Cl\\N\begin{cases}C_6H_5\\CH_3\end{cases}\end{cases}$$

erhielt *Michler* durch Einwirkung von Ammoniac nicht, wie er glaubte, den unsymmetrischen Phenylmethylharnstoff:

$$CO\begin{cases} NH_2 \\ N\,C_6H_5 \\ CH_3, \end{cases}$$

sondern das Dimethylcarbanilid:

$$CO\begin{cases} N\,C_6H_6\,CH_3 \\ N\,C_6N_5\,CH_3. \end{cases}$$

Die Bildung dieses Harnstoff's ist offenbar nur dadurch zu erklären, dass sich zunächst aus dem Ammoniac der gesuchte Phenylmethylharnstoff

$$CO\begin{cases} NH_2 \\ N\,C_6H_5 \\ CH_3 \end{cases}$$

bildet, welcher sich jedoch durch einen Ueberschuss von Ammoniac zu gewöhnlichem Harnstoff und Monomethylanilin umsetzt:

$$CO\begin{cases} NH_2 \\ N\,C_6H_5 \\ CH_3 \end{cases} + NH_3 =$$

$$CO\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} + NH\,C_6H_5\,CH_3,$$

welch' letzteres mit dem unsymmetrischen Phenylmethylharnstoff Dimethylcarbanilid bildet:

$$CO\begin{cases} NH_2 \\ N\,C_6H_5 \\ CH_3 \end{cases} + NH\,C_6H_5\,CH_3 =$$

$$CO\begin{cases} N\,C_6N_5\,CH_3 \\ N\,C_6H_6\,CH_3 \end{cases} + NH_3.$$

Dass diese Auffassung in der That richtig ist, geht aus der Arbeit *Ed. Henschel's*[1]) hervor, welchem es gelang, durch eine berechnete Menge Ammoniac und unter den geeigneten Vorsichtsmassregeln den intermediär entstehenden Methylphenylharnstoff zu isoliren.

---

[1]) Ed. Henschel, Inaugural-Dissertation. Berlin 1888.

Nach *Michler's* Untersuchungen finden sich in der Literatur längere Zeit hindurch keine weiteren Arbeiten über die Harnstoffchloride.

Erst in neuerer Zeit, nachdem *W. Hentschel*[1]) seine interessanten Synthesen, das Phenylcyanat, durch Einwirkung von Phosgen auf salzsaures Anilin zu gewinnen, veröffentlicht hatte, wurde die Einwirkung des Phosgen's auch auf andere primäre Amine untersucht. Es stellten sich dabei sichtliche Unterschiede zwischen den aromatischen Aminen und denen der Fettreihe heraus.

Die aromatischen primären Amine nämlich treten derartig mit Phosgen in Wechselwirkung, dass immer die entsprechenden Cyansäure-Aether entstehen:

$$CO\,Cl_2 + RNH_2\,HCl = RNCO + 3HCl.$$

Als intermediäres Product tritt bei dieser Reaction ein symmetrischer Harnstoff auf:

$$CO\,Cl_2 + 2\,R\,NH_2\,HCl = CO\langle \begin{matrix} NHR \\ NHR \end{matrix} + 3H\,Cl,$$

welcher indessen durch weitere Einwirkung von Phosgen schliesslich in Cyanat übergeht:

$$CO\langle \begin{matrix} NHR \\ NHR \end{matrix} + CO\,Cl_2 = 2\,CO\,NR + 2\,HCl.$$

Anders in der aliphatischen Reihe.

Gattermann und *Schmidt*[2]) unterwarfen salzsaures Methyl- und salzsaures Aethylamin der Einwirkung von Phosgen, in der Erwartung, die entsprechenden Cyansäureaether, also das Methyl- und Aethylcyanat zu gewinnen. Es wurden indess hierbei primäre Harnstoffchloride gebildet:

---

[1]) W. Hentschel, Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. XVII. 1284.

[2]) Gattermann, Annalen der Chemie und Pharmacie 244. S. 29—76.

$$CO\,Cl_2 + CH_3\,NH_2\,HCl =$$

$$CO\begin{cases} Cl \\ NH\,CH_3 \end{cases} + 2\,H\,Cl.$$

$$CO\,Cl_2 + C_2\,H_5\,NH_2\,HCl =$$

$$CO\begin{cases} Cl \\ NH\,C_2\,H_5 \end{cases} + 2\,HCl.$$

Diese Harnstoffchloride sind, wenn auch wenig beständig, so doch isolirbare und charakterisirbare Verbindungen.

Bei längerem Aufbewahren und bei der Destillation spalten sie sich in Cyansäureaether und Salzsäure:

1. $$CO\begin{cases} Cl \\ NH\,CH_3 \end{cases} =$$

$$CO\,NCH_3 + HCl$$

2. $$CO\begin{cases} Cl \\ NH\,C_2\,H_5 \end{cases} =$$

$$CO\,NC_2\,H_5 + HCl.$$

Im Destillat indess finden sich die beiden Componenten theilweis wieder vereint In einigen Fällen gelang es *Gattermann* durch Destillation mit trockenem Aetzkalk die Salzsäure abzuspalten und die reinen Cyansäureaether zu gewinnen. In allen Fällen indess glückten die Versuche nicht, wofür *Gattermann* selbst eine genügende Erklärung nicht fand.

Solche primären Harnstoffchloride bilden sich in der aromatischen Reihe bei der „Phosgenreaction“[1]) zwar auch, sie stellen indess keine greifbare, analysirbare Verbindung vor.

So machte *W. Hentschel*[2]) bei der Rectification des nach seiner Methode gewonnenen Phenylcyanat's die Beobachtung, dass dasselbe einen Theil der bei der Darstellung entstehenden Salzsäure absorbirte, welche bei der Destillation wieder abgegeben wurde. Quantitative Versuche ergaben, dass die absorbirte Salzsäure in molekularem Verhältniss im Phenyl-

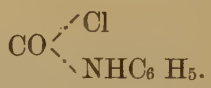
---

[1]) So bezeichne ich kurz den Prozess der Einwirkung des Phosgen's auf die Amine.

[2]) Hentschel, Berichte der Deutsch. Chem. Ges. XVII. 1284.

cyanat aufgelöst war; er betrachtete deshalb die Verbindung als salzsaures Phenylcyanat.

Leuckart's Untersuchungen indess thun zur Genüge dar, dass diese Verbindung als ein primäres Harnstoffchlorid aufzufassen ist:

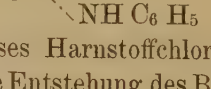


Er entdeckte nämlich, dass das Phenylcyanat die Eigenschaft habe, sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, als Benzol, Toluol u. a. m. unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid zu substituirten Säureamiden additionell zu vereinigen:

$$C_6H_5NCO + C_6H_6 =$$
$$C_6H_5CONHC_6H_5.$$

Da diese Reaction nur unter der Mitwirkung des Aluminiumchlorid's, also im Sinne der *Friedel-Crafts'*schen Reaction vor sich geht, so erklärt sich der Vorgang am Einfachsten dadurch, dass sich aus dem Benzol und dem Aluminiumchlorid Salzsäure abspaltet, welche mit dem Phenylcyanat zu phenylirtem Carbaminsäurechlorid zusammentritt:

$$C_6H_5NCO + HCl =$$



und dass erst über dieses Harnstoffchlorid hinweg unter Mitwirkung des Benzol's die Entstehung des Benzanilid's möglich ist:

$$C_6H_5CONHC_6H_5 + HCl.$$

Hinsichtlich der Eigenschaften der verschiedenen Harnstoffchloride ist ihr Verhalten in der Siedehitze bemerkenswerth. Während die secundären Harnstoffchloride sich

unverändert destilliren lassen[1]), so erleiden die primären eine Zersetzung in Cyanate und Salzsäure, mit dem Unterschiede, dass die der fetten Reihe die in der Hitze abgegebene Salzsäure leicht wieder aufnehmen:*)

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown NHR\end{matrix} = HCl + CO\,NR$$

$$CO\,NR + HCl = CO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown NHR,\end{matrix}$$

während diejenigen der aromatischen Reihe eine dauernde Zersetzung in Cyanat und Salzsäure erleiden:

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown NHR\end{matrix} = CO\,NR + HCl.$$

Ausser dem oben Seite 11 erwähnten Methyl- und Aethylharnstoffchlorid

$$OO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown NH\,CH_3\end{matrix} \quad \text{und} \quad CO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown NH\,C_2\,H_5\end{matrix}$$

stellte *Gattermann* auch das Harnstoffchlorid in seiner einfachsten Form

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

dar, durch Einwirkung von Phosgen auf Salmiak:

$$CO\,Cl_2 + NH_4\,Cl =$$

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 2\,HCl.$$

---

[1]) Die einzige Ausnahme bildet das von Ed. Henschel (Inaugural-Dissert. Berlin 1888) dargestellte Benzylphenylharnstoffchlorid

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown N\begin{matrix}C_6\,H_5\\ CH_2\,C_6\,H_5,\end{matrix}\end{matrix}$$

welches beim Erhitzen in Phenylcyanat und Benzylchlorid zerfällt.

*) Es tritt also in der Hitze eine Dissociation in die Componenten HCl und NCOR ein, welche, ähnlich wie beim Salmiak, in der Kälte sich wieder vereinigen. —

Ueber die Constitution der *Gattermann*'schen Harnstoffchloride verschwindet jeder Zweifel Angesichts der verschiedenen Reactionen, welche dieselben mit den verschiedensten Reagentien eingehen.

So setzen sie sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Salzsäure-Abspaltung zu Säureamiden um, nach der allgemeinen Gleichung:

$$CO\begin{cases}Cl\\NH_2\end{cases} + C_6H_6 =$$

$$C_6H_5CONH_2 + HCl.$$

Es entstehen also Säureamide, aus welchen sich leicht durch Ammoniac-Abspaltung die entsprechenden Carbonsäuren gewinnen lassen.

Gattermann ermöglichte auf diese Weise eine neue Synthese der verschiedensten Säuren.

So liess *Gattermann*:

Harnstoffchlorid, Aethylharnstoffchlorid } auf Benzol

Harnstoffchlorid, Methylharnstofichlorid, Aethylharnstoffchlorid } auf Toluol

Harnstoffchlorid auf Cumol

desgl. „ o, m. p. Xylol

„ „ Durol

„ „ Naphtalin

„ „ Aethylnaphtalin

„ „ Acenaphten

„ „ β Thiotolen

„ „ Metathioxen

„ „ Trimethylthioxen

einwirken und erhielt beziehungsweise:

Benzamid,

Aethylbenzamid,

Toluylsäureamid,

Methylsubstituirtes p. Toluylsäureamid,

Aethylsubstituirtes Toluylsäureamid,
Cuminamid,
die Amide der Xylole,
das Amid des Pseudocumol's,
das Amid des Durol's,
Naphtoësäureamid,
Aethylnaphtoësäureamid,
das Amid der Acenaphtencarbonsäure,
das Amid des Thiotolen's,
das Amid des Metathioxen's und
das Amid des Trimethylthiophen's.

Sämmtliche Amide liessen sich verseifen und ergaben die ihnen entsprechenden Säuren.

Ganz ebenso verhalten sich den Harnstoffchloriden gegenüber die Phenolaether bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Es resultirten bei Einwirkung von Harnstoffchlorid auf:

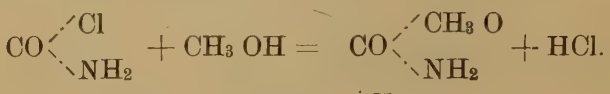
$$C_6H_5OCH_3 + CO\langle{}^{Cl}_{NH_2} = C_6H_4\langle{}^{OCH_3}_{CO\,NH_2} - HCl.$$

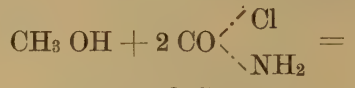
Anisol,
Phenetol,

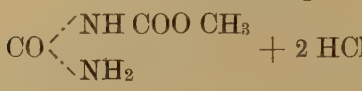
o. p. Kresolmethylaether
o. p. Kresolaethylaether
auf Thymolmethylaether,
Thymolaethylaether,
Aethylenphenolaether,
Brenzkatechindimethylaether,
α und β Naphthylmethylaether,
α und β Naphtylaethylaether

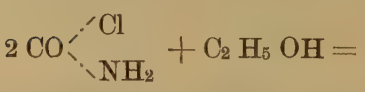
die entsprechenden Amide, und mit Ausnahme der drei letztgenannten liessen sich sämmtliche vorgenannte Amide zu Säuren verseifen.

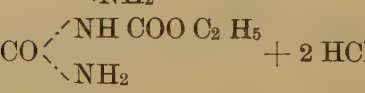
Auf Alkohole geschah die Einwirkung in der Weise, dass sich -- dass Harnstoffchlorid in gleichem molakularem Verhältniss angewandt — das Urethan —, im Ueberschuss dagegen — das Allophanat — bildete:

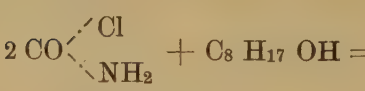


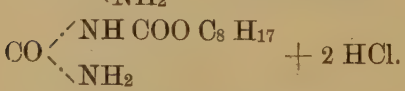




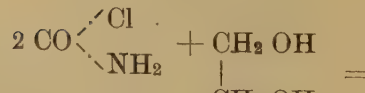


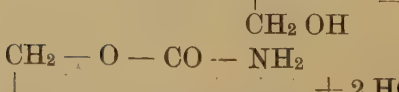




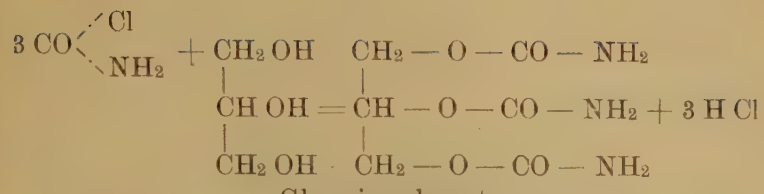


Cloraethylcarbamat.





Aethylencarbamat.

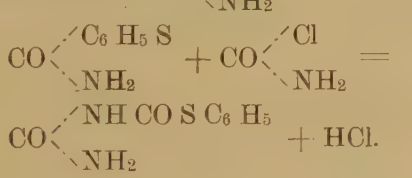


Glycerincarbamat.

Bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid auf die Alkohole der aromatischen Reihe erhielt *Gattermann* ebenfalls die Carbamate, das Chlorid im Ueberschuss angewandt — die Allophanate:

Auf Thiophenol:

Bei Ueberschuss von

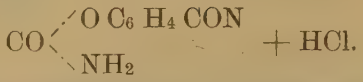


In ähnlicher Weise liess *Gattermann*

Thymol,
Guajacol,
Brenzkatechin,
Besorcin,

und andere mehr einwirken, um stets bei gleichem molekularen Verhältniss — Carbamat — bei Ueberschuss des Chlorid's ein Allophanat zu erhalten.

Salicylaldehyd ergab:



Angesichts der Verschiedenartigkeit der Einwirkung von Phosgen auf die primären Amine der fetten und der aromatischen Reihe, war es interessant zu sehen, wie sich das Benylamin zum Phosgen verhalten würde, da besagte Base hinsichtlich ihrer Eigenschaften theils der aromatischen, theils der fetten Reihe angehört.

Man konnte erwarten, sowohl das Cyanat des Benzyl's, als auch das Benzylharnstoffchlorid zu erhalten.

Die Resultate meiner Untersuchungen habe ich in nachstehender Arbeit zusammengestellt.

— —**

Experimenteller Theil.

Das zu den Versuchen gebrauchte Benzylamin bezog ich aus der Chemischen Fabrik von *Kahlbaum* hierselbst, wo dasselbe durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniac auf Benzylchlorid dargestellt wird.

Bei Rectification des Präparat's destillirten zwischen 100 bis 110° einige Tropfen einer grün gefärbten Flüssigkeit über, welche im Exsiccator ihre grüne Farbe verloren und Krystalle von Tribenzylamin absetzten. Dann stieg das Thermometer plötzlich bis 180°, und die Flüssigkeit siedete bei 180,5° uncorrigirt (184,7 corrigirt) und einem Barometerstande von 750,3 mm ganz über.

Die gewonnene reine Base wurde zum Zweck der Einwirkung auf Phosgen in das salzsaure Salz verwandelt.[1])

---

[1]) Bei Darstellung desselben machte ich einige Beobachtungen, welche der Erwähnung nicht unwerth erscheinen. Das salzaure Benzylamin ist nämlich trotz der stark ausgeprägten basischen Eigenschaften des Benzylamin's ein wenig beständiger Körper, welcher unter gewissen Verhältnissen schon beim Erwärmen auf 100° den grössten Theil der Salzsäure wieder abgiebt unter Bildung basischer Salze.

Wird nämlich das Benzylamin mit der berechneten Menge 25%iger Salzsäure vorsichtig vermischt, so tritt grosse Erwärmung ein, und es scheidet sich der grösste Theil des gebildeten Chlorhydrats ab. Auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft resultirt ein Salz, welches entgegen dem in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt (Spica, Ber. der Deutschen Chem. Gesellsch. X 889. 240°. Curtius und Lederer 246°. Hoogewerff 255—258°. Dorp. (R. 5.) 253°) eine wesentliche Abweichung zeigt. Es schmilzt nämlich glatt bei 122°.

Zwei Chlorbestimmungen, von denen die eine einfach durch Fällung der wässerigen Flüssigkeit mit Silbernitrat (I), die andere nach Carius im Rohr (II) ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate:

I. 0,5973 Gramm angewandte, trockene Substanz ergaben 0,0946 Chlorsilber oder 0 0234 Chlor entsprechend 3,917 % Chlor.

Fünfzig Gramm wohlgetrocknetes, pulverisirtes Benzylaminchlorhydrat wurden in einer tubulirten Retorte mit weitem Rohr einem kräftigen Phosgenstrom ausgesetzt. [Das Phosgen wurde aus einem eisernen Cylinder, worin es sich condensirt befand, durch wenig Schwefelsäure und dann durch den Tubus der Retorte direct auf das geschmolzene Salz geleitet.]

Der Retorten-Inhalt gerieth in lebhaftes Sieden, und es destillirte in die abgekühlte Vorlage eine wasserklare Flüssigkeit über, in welcher sich nach einiger Zeit Krystalle absetzten. Der grösste Theil des Destillats blieb indessen flüssig und und zeigte einen stechenden zu Thränen reizenden Geruch, wie er allen Cyansäureaethern und Harnstoffchloriden eigen ist. Die Flüssigkeit wurde durch schnelle Filtration auf dem Luftpumpenfilter von den Krystallen gesondert, indess noch beim

---

II. 0,2175 Gramm Substanz lieferten 0,0254 Chlorsilber oder 0,00627 Chlor, entsprechend 2,88 % Chlor, während das salzsaure Benzylamin 24,7 % Chlor theoretisch enthält.

Wird das auf obige Weise erhaltene Chlorhydrat einige Secunden mit gewöhnlicher Salzsäure bis zur Lösung gekocht, so scheidet sich beim Erkalten das reguläre salzsaure Salz aus, mit dem Schmelzpunkt 253—255° corrigirt.

Wird dasselbe abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und im Exsiccator bis zum constanten Gewicht stehen gelassen, so ergiebt eine neue Chlorbestimmung ein mit der Theorie für das salzsaure Benzylamin annähernd übereinstimmendes Resultat:

0,2364 Gramm angewandte Substanz lieferten 0,0532 Chlor, entsprechend einem Gehalt von 22,20 % Chlor.

Eine mit der Theorie übereinstimmende Procentzahl von Chlorgehalt lieferte ein Chlorhydrad, welches durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Benzylamin in Benzol dargestellt wurde. Beim Einleiten von sorgfältig getrocknetem Salzsäuregas in eine verdünnte Lösung von Benzylamin in Benzol scheidet sich das Chlorhydrat in perlmutterglänzenden Krystallen von dem Schmelzpunkt 260—261° ab, welche nach Auswaschen mit Benzol uud Trockenen einen Chlorgehalt von 24,50 % zeigten:

Es lieferten 0,7894 Gramm Substanz 0,7745 Gramm Chlorsilber, entsprechend 0,184 Gramm Chlor und einem Chlorgehalt von 24,50 %.

Das normale, salzsaure Benylamin geht beim Schmelzen unter

Filtriren entstand in dem Filtrat eine erneute Trübung durch ausgeschiedene Krystalle, und selbst nach mehrmaligem, schnell hintereinander ausgeführtem Absaugen konnte ein ungetrübtes Filtrat nicht erhalten werden.

Die Krystalle erwiesen sich bei näherer Untersuchung als salzsaures Benzylamin mit dem Schmelzpunkt 240° und einem Chlorgehalt von 23,8 % (Theorie 24,7 %).

0, 6275 Gramm angewandte Substanz ergaben 0,60265 Chlorsilber, oder 0,14935 Chlor, entsprechend 23,8 % Chlor.

---

allmählicher Salzsäureabgabe in ein basisches Salz über. So zeigt sich folgende allmähliche Abnahme der Schmelztemperatur:

Beim	einmaligen	Schmelzen:	Schmelzpunkt 260°,
„	zweimaligen	„	„ 250°,
„	dreimaligen	„	„ 242°,
„	viermaligen	„	„ 239°,
„	fünfmaligen	„	„ 227°,
„	sechsmaligen	„	„ 225°.

Einen weiteren, niedrigeren Schmelzpunkt bis 122°, wie es das auf Seite 19 beschriebene Salz zeigte, konnte ich auf diese Weise nicht erreichen.

Selbst bei öfterem Schmelzen und Erstarrenlassen erhielt sich der Schmelzpunkt auf der letzt angegebenen Temperatur.

Wohl aber gelang mir eine weitere Herabsetzung des Schmelzpunktes bei längerem Erhitzen des getrockneten, salzsauren Salzes mit wenig Wasser.

Zur Ermittelung des Chlorgehaltes des bei 225° schmelzenden Salzes wurden etwa 0,5 Gramm des aus Benzol ausgefällten, getrockneten Chlorhydrat's in einem weiten Reagensglase im Schwefelsäurebade zuerst bis zum Schmelzen und dann eine halbe Stunde lang auf 225° erhitzt, dann erstarren gelassen. Der Schmelzpunkt war jetzt bis 188° gefallen.

0,465 Gramm Substanz lieferten:
0,2033 „ Chlorsilber, oder
0.0503 „ Chlor, entsprechend:
10,75 % Chlor,

eine Zahl, welche für ein zweifach basisches salzsaures Benzylamin annähernd stimmt.

Dasselbe verlangt 9,9 % Chlor.

Ich unterwarf nun das erhaltene Destillat ungeachtet der darin enthaltenen Krystalle der Rectification.

Dasselbe fing bei 160° an zu sieden, um zwischen 176° bis 179° zum grössten Theil constant überzudestilliren. Zuerst entwichen Ströme von Salzsäure, welche im Laufe der Destillation sich verringerten, ohne jedoch ganz aufzuhören. Es hinterblieb ein gelbgefärbter Rückstand, welcher butterähnlich erstarrte, ohne ganz fest zu werden. Derselbe zeigte einen Geruch nach Benzaldehyd und wurde nicht näher untersucht. Das Destillat blieb in der ersten Zeit wasserklar, jedoch einige Zeit in Berührung mit Luft schied es wieder die bekannten Krystalle von salzsaurem Benzylamin aus. Das Destillat wurde jetzt noch einmal rectificirt und zeigte wiederum den wahrgenommenen Siedepunkt von 176—179°. Es wurde schleunigst auf seinen Chlorgehalt untersucht.

I. 0,943 gr Substanz ergaben 0,268 gr Chlorsilber, entsprechend 0,066 gr Chlor und einem Prozentgehalt von 7,04 Chlor.

II. 0,605 gr Substanz ergaben 0,1791 gr Chlorsilber oder 0.0443 gr Chlor d. h. 7,32 % Chlor, also eine mit dem Chlorgehalt des Benzylharnstoffchlorids nicht entfernt stimmende Zahl.

Dasselbe $CO\begin{matrix}\nearrow Cl \\ \searrow NH\,CH_2\,C_6\,H_5\end{matrix}$

verlangt 20,9 % Chlor.

Zwei Kohlen-Wasserstoffbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2136 gr angewandte Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter Silberspirale:

0,4794 gr. Kohlensäure und
0,1173 gr Wasser

dass heisst

C = 61,2 %
H = 6,1 %.

II. 0,2250 gr Substanz gaben:

0,5031 gr Kohlensäure und
0,1192 gr Wasser

das heisst

C = 60,97 %
H = 5,8 %.

Bei einer Stickstoffbestimmung lieferten:

0,2344 gr Substanz

19,8 ccm Stickstoff bei 0,733 m Druck und 21° C. gleich 9,32 % Stickstoff,

während die Theorie für

Benzylharnstoffchlorid C = 56,6
H = 4,7
N = 8,2

und für Benzylcyanat C = 72,18
H = 5,26
N = 10,5 verlangt.

Das Destillations-Product hatte vermuthlicherweise durch das wiederholte Rectificiren einen Theil seines Chlors in Gestalt von Salzsäure verloren. Deshalb wurde ein neues Präparat, gleich nachdem es aus der Retorte mit dem Phosgenstrom übergegangen war, ohne weitere Rectification einer nochmaligen Chlorbestimmung unterworfen.

Auffallender Weise stimmte auch hier der Chlorgehalt nicht mit demjenigen des Benzylharnstoffchlorids überein. Er zeigte 10,9 % Chlor.

0,524 gr Substanz ergaben:
0,2308 gr Chlorsilber, entsprechend:
0,6571 gr Clor oder 10,9 % Chlor.

Der Gang des Processes ist offenbar so zu erklären, dass sich durch Einwirkung von Phosgen auf salzsaures Benzylamin das Benzylharnstoffchlorid gebildet hat,

$$CH_2\,C_6\,H_5\,NH_2\,HCl + CO\,Cl^2 = CO\begin{cases} Cl \\ NH\,CH_2\,C_6\,H_5 \end{cases} + 2\,HCl,$$

welches analog den Harnstoffchloriden aus der fetten Reihe sehr leicht unter Uebergang in Benzylcyanat seine Salzsäre abgiebt:

$$CO\begin{cases}Cl\\NH\,CH_2\,C_6\,H_5\end{cases} = CON\,CH_2\,C_6\,H_5 + HCl.$$

Das erhaltene Präparat stellt demnach ein unbestimmtes Zwischenproduckt zwischen dem Benzylharnstoffchlorid und Benzylcyanat dar, was auch aus dem Kohlen- und Stickstoffgehalt der Substanz hervorgeht.

Auffallend nur ist der constante Siedepunkt, welcher andererseits auf die Existenz einer chemischen Verbindung hinweist. Zur weiteren Klarlegung des Processes hielt ich es für angezeigt, zu untersuchen, wie sich Dibenzylharnstoff zu Phosgen verhielt.

Es war vorauszusehen. dass der Process ebenso verlaufen würde, wie der eben beschriebene, das heisst, zur Bildung von Benzylharnstoffchlorid führen würde:

$$CO\begin{cases}NH\,CH_2\,C_6\,H_5\\NH\,CH_2\,C_6\,H_5\end{cases} + CO\,Cl_2 =$$

$$2\,CO\begin{cases}Cl\\NH\,CH_2\,C_6\,H_5.\end{cases}$$

Ebensogut konnte aber gleich das reine Benzylcyanat entstehen:

$$CO\begin{cases}NH\,CH_2\,C_6\,H_5\\NH\,CH_2\,C_6\,H_5\end{cases} + CO\,Cl_2 =$$

$$2\,CO\,N\,CH_2\,C_6\,H_5 + 2\,HCl.$$

Bei Ausführung dieses Processes verfuhr ich auf folgende Weise:

40 gr Benzylamin gelöst in der dreifachen Menge Benzol wurden mit 50 ccm einer 20% Phosgenlösung in Benzol unter starker Abkühlung zusammengebracht. Es entstand sofort ein weisser Krystallbrei, bestehend aus salzsaurem Benzylamin und Dibenzylharnstoff. Die ganze Reactionsmasse wurde auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und das salzsaure Benzylamin durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt. Es hinterblieb Dibenzylharnstoff, welcher nach einmaliger Umkrystallisation aus Alkohol den Schmelzpunkt von 170° uncorrigirt zeigt.

Derselbe wurde getrocknet und in einer Retorte geschmolzen einem Phosgenstrome ausgesetzt. Auch hier destillirte eine wasserklare Flüssigkeit über, welche nach einigem Stehen eine Trübung von salzsaurem Benzylamin zeigte.

Beim Destilliren des Productes hinterblieb eine nicht unbedeutende Menge Dibenzylharnstoff, welcher unzersetzt, durch den starken Phosgenstrom hinübergerissen worden war; daher erklärt sich wohl auch der etwas höher gelegene Siedepunkt der Flüssigkeit. Dieselbe ging erst bei 180—182° über, zeigte aber sonst in allen ihren Eigenschaften Uebereinstimmung mit dem aus salzsaurem Benzylamin und Phosgen erhaltenen Präparat.

Einige Zeit mit der Luft in Berührung gebracht, fing es ebenfalls an, unter Abscheidung von salzsaurem Benzylamin sich zu trüben, und mit einigen Tropfen Anilin in Berührung gebracht, erstarrte es sofort zu einem Gemenge von salzsaurem Anilin und Benzylphenylharnstoff, auf den ich noch weiter unten zurückkommen werde.

Eine Chlorbestimmung ergab 10,8 %.

0,722 Gramm angewandte Substanz ergaben:

0,315 Gramm Chlorsilber oder

0,078 Gramm Chlor gleich 10,8 % Chlor.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 8,72 %.

0,1408 Gramm Substanz erzeugten 11,0 ccm. Stickstoff bei 0,734 m. Druck und 23,5° C.

Stellen wir die erhaltenen Zahlen noch einmal zusammen, so gab das aus salzsaurem Benzylamin erhaltene Präparat

C =	61,2	60,97	
H =	6,1	5,8	
N =	9,32		
Cl =	7,04	7,32	10,9.

Das aus Dibenzylharnstoff erhaltene Präparat

N = 8,72

Cl = 10,8

während die Theorie für

Benzylharnstoffchlorid C = 56,6
H = 4,7
N = 8,2
Cl = 20,9

und für

Benzylcyanat C = 72,18
H = 5,26
N = 10,5

verlangt.

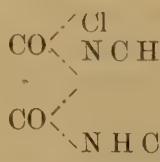
Hingegen stimmen die erhaltenen Procentzahlen auf die Formel

$C_{16}\ H_{15}\ N_2\ O_2\ Cl$,

welche folgende Zahlen für

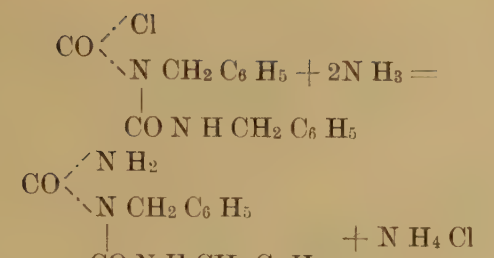
N = 9,2 C = 63,4
Cl = 11,5 H = 4,9 verlangt.

Man könnte die Verbindung als ein Additions-Product von Benzylharnstoffchlorid und Benzylcyanat auffassen und sich so constituirt denken:

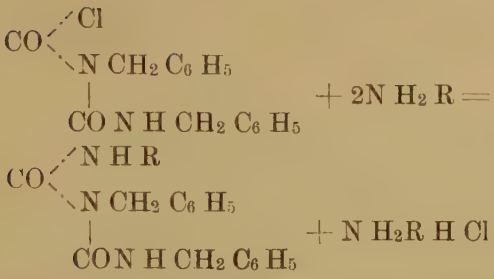


Der Körper wäre demnach Dibenzylallophansäurechlorid zu bezeichnen.

Ich bin indessen geneigt, den Körper trotz des constanten Siedepunktes, wie er nur chemischen Verbindungen eigen ist, als ein Gemenge von Benzylcyanat und Benzylharnstoffchlorid aufzufassen. Maassgebend für diese Auffassung ist, dass es mir nicht gelang, Derivate dieses sogenannten Allophansäurechlorids zu gewinnen; es müssten bei der Einwirkung von Ammoniac und Aminbasen substituirte Biurete nach folgender Formel entstehen.

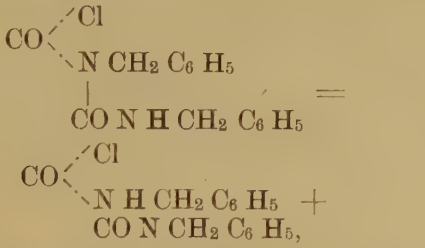


und

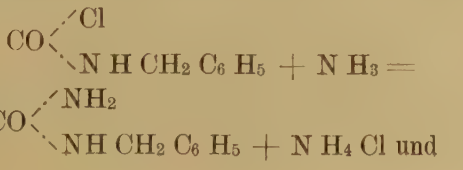


Es waren aber nur Harnstoffe gewonnen worden.

Das vermeintliche Allophansäurechlorid war offenbar bei dieser Reaction in seine Componenten in Benzylcyanat und Benzylharnstoffchlorid zerfallen.



welche als solche mit Ammoniac bezw. mit den Amiden sich zu Harnstoffen umgesetzt haben:



$$CO\,N\,CH_2\,C_6\,H_5 + N\,H_3 = CO\begin{cases} NH_2 \\ NH\,CH_2\,C_6\,H_5 \end{cases}$$

und

$$CO\begin{cases} Cl \\ NH\,CH_2\,C_6\,H_5 \end{cases} + 2N\,H_2\,R = CO\begin{cases} NHR \\ NH\,CH_2\,C_6\,H_5 \end{cases} + N\,H_2\,R\,H\,Cl$$

und

$$CO\,N\,CH_2\,C_6\,H_5 + N\,H_2\,R = CO\begin{cases} NHR \\ NH\,CH_2\,C_6\,H_5 \end{cases}$$

Im weiteren Theil meiner Arbeit werde ich auf diese Harnstoffe noch einmal zurückkommen.

Aus diesen Gründen fasse ich das gewonnene Präparat als ein Gemisch von Benzylcyanat und Benzylharnstoffchlorid auf und bezeichne es fortan schlechtweg als „Benzylharnstoffchlorid."

Fassen wir noch einmal die Eigenschaften des Benzylharnstoffchlorids kurz zusammen, so finden wir, dass es eine wasserklare, bewegliche Flüssigkeit vorstellt, von stechendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruche, in Berührung mit Luft unter Bildung von salzsaurem Benzylamin sich trübend.[1]) Es giebt leicht einen Theil seiner Salzsäure ab, unter Bildung von Cyanat. Letzteres bildet dann mit noch unzersetztem Benzylharnstoffchlorid ein Gemisch mit dem Siedepunkt von zwischen 176—182°.

---

[1]) Diese Bildung des salzsauren Benzylamins erklärt sich wohl daher, dass der Wasserdampf der Luft auf das Benzylharnstoffchlorid nach folgender Gleichung einwirkt:

$$CO\begin{cases} Cl \\ NH\,CH_2\,C_6\,H_5 \end{cases} + H\,H\,O = CO_2 + N\,H_2\,CH_2\,C_6\,H_5\,H\,Cl$$

In trockener Luft (Exsiccator) aufbewahrt, wurde eine solche Trübung nicht wahrgenommen.

Auffallend nur ist die Thatsache, dass es mir trotz wiederholter Destillation und selbst durch längeres Erhitzen mit trockenem Aetzkalk nicht gelang, ein chlorfreies Präparat, also das sogenannte Benzylcyanat zu gewinnen, während *Gattermann* bei dem Aethyl- und Methylharnstoffchlorid eine gänzliche Abspaltung der Salzsäure mit Aetzkalk bewirken konnte. Allerdings bemerkt auch *Gattermann* dass auch ihm in einigen Fällen, die er nicht aufzuklären vermochte, eine vollständige Salzsäureabspaltung nicht gelang.

Das Benzylamin kennzeichnet also auch bei dieser Reaction so recht seine Stellung, welche es als Zwischenglied zwischen den rein aromatischen Aminen und den Basen der fetten Reihe einnimmt. Es bildet unter Einwirkung des Phosgens weder reines Cyanat, wie es Anilin und Toluidin thun, noch verwandelt es sich in ein reines Benzylharnstoffchlorid, wie es bei den Basen der aliphatischen Reihe der Fall ist. —

In merkwürdiger Uebereinstimmung mit diesen Thatsachen stehen auch die Beobachtungen von *Letts*[1]) und *Ladenburg* und *Struve*[2]).

Letts konnte bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Silbercyanat reines Benzylcyanat nicht gewinnen; sein Benzylcyanat erwies sich immer als „Benzylchlorid"haltig; ebensowenig berichten *Ladenburg* und *Struve*, ob das durch Einwirkung von Benzylbromid auf Silbercyanat erhaltene Product reines Benzylcyanat sei. Sie führen wenigstens eine bestätigende Analyse nicht an, ebensowenig finden sich bei *Letts* Analysen und nähere Beschreibung seiner Versuche.

Es schien mir daher von Interesse, diese Versuche, im Anschluss an die von mir näher gemachten Beobachtungen zu wiederholen:

Ich liess zuerst Benzylchlorid und später Benzylbromid auf Silbercyanat wirken und verfuhr dabei folgendermaassen:

[1]) Letts, Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. V, 90.

[2]) Ladenburg und Struve, Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft X, 46.

Gleiche Moleküle Benzylchlorid (29 Gramm) und wohlgetrocknetes cyansaures Silber (34 Gramm) wurden in einer 100 ccm. fassenden Retorte vorsichtig vermischt und einige Zeit sich selbst überlassen.

Es trat in der Kälte eine Reaction nicht ein. Die Masse färbte sich nur dunkel. Nach einigen Stunden wurde der Inhalt erhitzt und vorsichtig destillirt. Es ging zuerst eine wasserklare Flüssigkeit über, welche allmälich gelb, schliesslich dunkelgefärbt, auch zähe wurde. Gegen Ende der Destillation entwichen ganz bedeutende Mengen Salzsäure. Das ganze Product wurde der gebrochenen Destillation unterworfen:

Fraction I. ging zwischen 100—186° über und war unangegriffenes Benzylchlorid.
„ II. zwischen 186—190°.
„ III. zwischen 190—195°.
„ IV. zwischen 195—201°.

Der Rest ging zwischen 205—275° als gelblich gefärbter, sofort zäh werdender Körper über. Während der ganzen Operation entwichen Salzsäuredämpfe. Der grösste Theil des Destillats befand sich in Fraction II. und III., war also zwischen 186—195° übergegangen. Ich wendete also auch nur diesen beiden Destillationen meine besondere Aufmerksamkeit zu.

Sie erwiesen sich als chlorhaltig und zeigten den bekannten, stechenden, zu Thränen reizenden Geruch der Cyanate und Harnstoffchloride.

Ueberhaupt hatte die Flüssigkeit in allen ihren Eigenschaften Analogie mit dem aus salzsaurem Benzylamin und Phosgen gewonnen Benzylharnstoffchlorid. (Auch ist der Körper sehr hygroskopisch; schon auf der Waage wird er durch Wasseranziehung aus der Luft zusehends schwerer und fängt an, unter Ausscheidung von salzsaurem Benzylamin sich zu trüben.)

Der Siedepunkt liegt nur etwas höher. Die ausgeführten

Analysen beweisen, dass eine einheitliche Verbindung nicht vorliegt.

Eine Chlorbestimmung ergab 9,8% Chlor.

0,2203 Gramm angewandte Substanz lieferten:

0,0882 Gramm Chlorsilber, gleich

0,0218 Gramm Chlor, entsprechend 9,8% Chlor.

Eine Kohlen-Wasserbestimmung ergab:

0,2219 Gramm angewandte Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupfer- und Silberspirale:

0,5577 Gramm Kohlensäure,

0,1115 Gramm Wasser, das heisst:

C = 68,5%

H = 5,5%.

Von den Stickstoffbestimmungen ergab:

I. Stickstoffbestimmung: 8,8%

0,2476 Gramm Substanz lieferten 18,8 ccm. Stickstoff bei 0,737 m. Druck und 26° C.

II. Stickstoffbestimmung: 6,88%

0,2721 Gramm Substanz erzeugten 16,75 ccm. Stickstoff bei 0,737 m. Druck und 24° C.

Die Theorie verlangt für

	N	Cl
Benzylcyanat	10,5%	
Benzylharnstoffchlorid	8,2%	20,9%
Benzylchlorid		28,06%.

Es war offenbar ein Gemenge von Benzylcyanat, Benzylchlorid und Benzylharnstoffchlorid. Die Entstehung des Benzylharnstoffchlorids bedingt die Annahme einer Salzsäureabspaltung aus dem Benzylchlorid, wie man sie ja an vielen Chloriden bei ihrer Destillation beobachtet.

Wird das Destillat mit einer grossen Menge Ligroïn versetzt, so scheidet sich in grosser Menge ein fester Körper ab, der sich nach der Umkrystallisation aus Alkohol chlorfrei

erweist. Es ist Benzylcyanurat, vom Schmelzpunkt 158—159°, wie folgende Analysen beweisen:

Eine Kohlen-Wasserstoffbestimmung lieferte:

0,2187 Gramm Substanz ergaben:
0,5813 Gramm Kohlensäure
0,1132 Gramm Wasser entsprechend
C — 72,48%
H = 5,7%.

Von zwei Stickstoffbestimmungen ergab:

I. Stickstoffbestimmung 10,7%
0,2176 Gramm Substanz lieferten
21 ccm. Stickstoff, bei 0,7401 m. Druck und 23° C.

II. Stickstoffbestimmung 11,3%
0,1618 Gramm Substanz erzeugten
16,75 ccm. Stickstoff, bei 0,7421 m. Druck und 23° C.

Theorie für $(C_6 H_5 C H_2 N C O)_3$
C — 72,18%
H = 5,26%
N = 10,5 %.

Letts erhielt bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Silbercyanat denselben Körper (Schmelzpunkt 157°). Er erhielt ihn zwar nicht aus dem flüssigen Product durch Ausfällen mit Ligroïn, sondern im letzten Stadium der Destillation, als sofort erstarrende, gelblich gefärbte Masse.

Auch ich erhielt aus dem bei Destillation (Seite 30) zuletzt zwischen 205—275° übergegangenen, zähen Körper durch durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, Benzylcyanurat, vom Schmelzpunkt 159°.

Ueber die Einwirkung des Benzylbromids auf Silbercyanat sagt *Ladenburg*[1]) nur vorübergehend, er habe „Benzylcyanat durch Einwirkung von Benzylbromid auf Silbercyanat behufs

[1]) Ladenburg, Berichte der Deutsch. Chem. Ges. X, 46.

Ueberführung in Benzylamin" dargestellt. Weitere Andeutungen giebt *Ladenburg* nicht.

Ich beschreibe deshalb die von mir gemachten Versuche etwas näher:

Das Benzylbromid stellte ich dar durch allmäliches Eintröpfeln von 200 Gramm Brom in 250 Gramm siedendes Toluol. Das Product siedete constant zwischen 197 bis 198° über.

Es empfiehlt sich beim Arbeiten mit dem Benzylbromid die äusserste Vorsicht, da selbst die geringsten Mengen äusserst nachtheilig auf die Schleimhäute der Augen wirken.

Auf 42 Gramm wohlgetrocknetes Silbercyanat wurden in einer Retorte vorsichtig 50 Gramm Benzylbromid geschichtet. Unter grosser Wärme-Entwickelung gerieth die Masse von selbst in's Sieden, und es destillirte eine stark nach Cyanat riechende, durch ausgeschiedenes Brom braun gefärbte Flüssigkeit über.

Gegen Ende der Reaction wurde der Rest durch Erwärmen über freiem Feuer übergetrieben. Das Product wurde fractionirt und destillirte zwischen 150—270° über.

Fraction I. ging zwischen 150—185°
„ II. „ „ 190—194°
„ III. „ „ 200—260°

über. Der weitaus grösste Theil des Destillats befand sich in Fraktion II.

Es war wenig gefärbt, aber stark bromhaltig, wie sich überhaupt in allen Fractionen Brom vorfand.

Eine Brombestimmug ergab 25,09% Brom.

0,3822 Gramm Stubstanz ergaben:
0,2254 Bromsilber, gleich 0,0959 Brom, entsprechend 25,09% Brom.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 4,5% Stickstoff.

0,2110 Gramm Substanz erzeugten:
8,5 ccm. Stickstoff bei 0,734 m. Druck und 26° C.

Zahlen, welche annähernd auf ein gleiches Gemenge Benzylcyanat und Benzylbromid stimmen:

$$C\,O\,N\,CH_2\,C_6\,H_5 + CH_2\,C_6\,H_5\,Br.$$

$$Br = 26{,}3\,\%\quad N = 4{,}6\,\%.$$

Wird das Product mit der zehnfachen Menge Ligroïn versetzt, so scheidet sich nach einigem Stehen ein weisser, fester Körper ab, dessen Menge sich schon beim Abfiltriren des Ligroïn's im Filtrat zusehends vermehrt. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigt der Körper den constanten Schmelzpunkt von 158—159° und entwickelt beim Erhitzen stechenden Cyanat-Geruch. Der Körper ist bromfrei und stellt offenbar Benzylcyanurat vor.

Demnach scheint das Benzylcyanat, theils wegen seiner ausgesprochenen Neigung, sich zu polymerisiren, ein im reinen Zustande nicht existenzfähiger Körper zu sein.

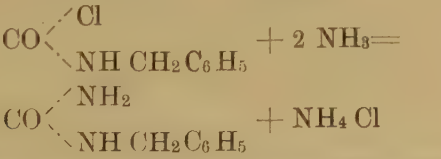
Die nachfolgenden Reactionen habe ich sämmtlich mit einem Benzylharnstoffchlorid angestellt, welches aus Phosgen und salzsaurem Benzylamin gewonnen war.

Einwirkung von Benzylharnstoffchlorid auf Amine.

Monobenzylharnstoff.

In eine alkoholische Lösung von Benzylharnstoffchlorid leitet man trockenes Ammoniacgas ein bis zur Sättigung, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockene, zieht den gebildeten Salmiak mit Wasser aus und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Alkohol um.

Die Reactions-Gleichung ist folgende:



Der Körper ist bereits von *Cannizaro*[1]) aus Benzylchlorid und alkoholischem Kaliumcyanat gewonnen worden. *Letts*[2]) gewann ihn aus Benzylcarbimid und alkoholischem Ammoniac, *Paterna* und *Spica*[3]) stellten den Körper dar aus salzsaurem Benzylamin und Kaliumcyanat. Der von mir gewonnene Körper schmilzt bei 148—149°. *Cannizaro* giebt den Schmelzpunkt bei 147—147,5° an.

---

[1]) Cannizaro, Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft IV. 412.
[2]) Letts, „ „ „ „ „ V, 91.
[3]) Paterna u. Spica, „ „ „ „ „ IX, 81.

Phenylbenzylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH\,C_6H_5 \\ NH\,CH_2\,C_6H_5 \end{cases}$$

bildet sich beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung von 2 Molekülen Anilin und 1 Molekül Benzylharnstoffchlorid. Nach der Entfernung des gebildeten salzsauren Anilins durch Wasser wird der neugebildete Körper aus Alkohol in prachtvollen, rhombischen Nadeln gewonnen. Der von mir gefundene Schmelzpunkt 168° stimmt mit dem von *Letts*[1]) angegebenen überein. Er gewann den Körper aus Benzylcyanat und Anilin.

Benzylphenylmethylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NC_6H_5 \\ CH_3 \\ NH\,CH_2\,C_6H_5 \end{cases}$$

wird in analoger Weise durch Verdampfen von 2 Molekülen Methylanilin und 1 Molekül Benzylharnstoffchlorid gewonnen. Nach Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade stellt das Reactionsproduct eine dunkelgefärbte Flüssigkeit vor, welche selbst beim längeren Stehen im Vacuum-Exsiccator nicht erstarrt.

Die Flüssigkeit wird mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und das sich am Boden absetzende Oel im Scheidetrichter von der salzsauren Lösung getrennt.

Wird dieses Oel in Benzol gelöst, so setzen sich nach längerem Stehen kleine Krystalle ab, vom Schmelzpunkt 84°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1738 gr. Substanz lieferten
17,5 ccm. Stickstoff, bei 0,760 m. Druck, 26° C.

Gefunden:	Theorie:
N = 11,15 %	11,66 %

Der Körper ist in Alkohol, Eisessig, Benzol leicht löslich. Am Besten gewinnt man ihn durch Lösen in Benzol und Versetzen der Lösung mit Ligroïn bis zur eben beginnenden Trübung.

[1]) Letts, Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft V, 90.

Ed. Henschel[1]) gewann den Harnstoff aus Phenylmethylharnstoffchlorid und Benzylamin.

Benzyl—m—nitrophenylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH\,NO_2\,C_6\,H_4 \\ NH\,CH_2\,C_6\,H_5 \end{cases}$$

wird in ähnlicher Weise gewonnen.

Der Harnstoff krystallisirt aus Alkohol in gelblich gefärbten Nadeln, welche beim Umkrystallisiren eine weisse Farbe annehmen. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 188°.

Die bei der Stickstoffbestimmung gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel

$$C_{14}\,H_{13}\,N_3\,O_3.$$

0,1770 Gramm Substanz lieferten:

24,4 ccm. Stickstoff, bei 0,7542 m. Druck, 20,5° C.

Gefunden:	Theorie:
N = 15,32%.	15,4%.

Benzyl — p — nitrophenylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH\,NO_2\,C_6\,H_4 \\ NH\,CH_2\,C_6\,H_5 \end{cases}$$

Auf analoge Weise dargestellt, krystallisiren aus Alkohol prachtvolle, büschelförmige, gelblich gefärbte, derbe Nadeln, welche bei 213° schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,2184 Gramm Substanz erzeugten:

28,8 ccm. Stickstoff, bei 0,7366 m. Druck und 18,5° C.

Gefunden:	Theorie:
N = 14,98.	15,4

M — Xylyl — Benzylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH\,C_6\,H_3\,(CH_3)\,2 \\ NH\,CH_2\,C_6\,H_5 \end{cases}$$

[1]) Ed. Henschel, Inaugural-Dissertat. Berlin 1888.

entsteht aus m — Xylidin und Benzylharnstoffchlorid. Der Körper ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus einer concentrirten, alkoholischen Lösung in einer schwammigen, amorphen Masse, welche sich unter dem Mikroskop als kleine Blättchen zu erkennen gaben. Aus einer verdünnten alkoholischen Lösung krystallisirt der Körper in blumenkohlartigen Warzen, welche unter dem Mikroskop als ein Conglomerat verfilzter Nadeln erscheinen. Der Schmelzpunkt wurde zu 185,5° gefunden. Bei der Stickstoffbestimmung ergaben:

0,1102 Gramm Substanz
11,4 ccm. Stickstoff, bei 0,756,5 m. Druck, 21° C.

Gefunden:	Theorie:
N = 11,68%	11,02%

Benzyl — α — Naphtylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH\,C_{10}H_7\,(\alpha) \\ NH\,CH_2\,C_6H_5. \end{cases}$$

Wird eine alkoholische Lösung von 2 Molekülen α Naphtylamin mit einer 1 Molekül Benzylharnstoffchlorid entsprechenden Menge vermischt, so entsteht sofort ein weisser Niederschlag von salzsaurem α Naphtylamin. Die Mischung wird auf dem Wasserbade verdampft, mit heissem salzsäurehaltigem Wasser behandelt und der Rückstand aus vielem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich eine Gallerte aus, welche mikroskopisch betrachtet als zerbröckelte Blättchen erscheint.

Der Schmelzpunkt wurde zu 203° gefunden.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1984 Gramm Substanz lieferten
19,0 ccm. Stickstoff, bei 0,740 m. Druck, 21° C.

Gefunden:	Theorie:
N = 10,62%	10,14%

Benzyl — β — Naphtylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH\,C_{10}H_7\,(\beta) \\ NH\,CH_2\,C_6H_5. \end{cases}$$

Dieser Körper ist ungleich schwerer rein zu erhalten, als der aus der entsprechenden α Reihe. Beim Zusammenbringen von 2 Molekülen β Naphtylamin und 1 Molekül Benzylharnstoffchlorid in alkoholischer Lösung scheidet sich zwar auch sofort salzsaures β Naphtylamin aus, welches nach dem Verjagen des Alkohols durch viel salzsäurehaltiges heisses Wasser entfernt wird. Es hinterbleibt aber ein dunkel gefärbtes Oel, welches selbst nach längerem Stehen im Vacuum-Exsiccator nicht erstarrt. Es löst sich leicht in Alkohol, liefert aber aus der Lösung keine Krystalle.

Um den Körper rein zu erhalten, wird das Oel in Benzol aufgenommen, wobei ein dunkelgefärbtes Harz in Lösung geht, während ein weisser Körper zurückbleibt. Letzterer stellt den gesuchten Harnstoff vor.

Aus Alkohol umkrystallisirt, schiesst er in glänzenden, gelblich-weissen Blättchen an, welche bei 210° erweichen, bei 215° ganz geschmolzen sind.

Die bei der Stickstoff-Analyse gefundenen Zahlen stimmen mit der Theorie für den verlangten Harnstoff überein:

0,1532 Gramm Substanz lieferten
14,4 ccm. Stickstoff, bei 0,7466 m. Druck, 19,5° C.

Gefunden:	Theorie:
N = 10,82%.	10,14%.

Der Körper ist leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech zeigt er, wie alle anderen vorhergehenden aus Benzylharnstoffchlorid gewonnenen Harnstoffe stechenden Geruch nach Cyanat.

Methylbenzylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NHCH_3 \\ NHCH_2C_6H_5 \end{cases}$$

bildet sich aus Methylamin und Benzylharnstoffchlorid auf folgende Weise:

In eine Lösung von 2,5 Gramm Benzylharnstoffchlorid

in Alkohol leitet man das aus 4 Gramm salzsaurem Methylamin durch Kalilauge in Freiheit gesetzte Methylamin ein. Die Lösung wird auf dem Wasserbade bis zur Verjagung des Alkohols erwärmt, darauf mit Wasser versetzt und das sich ausscheidende braune Oel mit Aether extrahirt.

Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten des Aethers ein dickes, gelbliches Oel, welches im Exsiccator allmählich fest und weiss wird.

Aus recht verdünntem Alkohol krystallisen nach einigen Tagen kleine Nadeln aus, vom Schmelzpunkte 165°.

Der Harnstoff ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich, unlöslich in Ligroïn, schwerlöslich in Wasser.

Die Stickstoffbestimmung stimmt auf die Formel

$C_9 H_{12} N_2 O$

0,2083 Gramm Substanz lieferten
30,64 ccm. Stickstoff bei 0,7435 m. Druck, 20,5° C.

Gefunden:	Theorie:
N = 16,79 %.	17,07 %.

Benzylisobutylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH\,C_4H_9 \\ NH\,CH_2\,C_6H_5 \end{cases}$$

0,7 Gramm Isobutylamin wurde mit 0,8 Gramm Benzylharnstoffchlorid in alkoholischer Lösung zusammengebracht, die Lösung einige Zeit sich selbst überlassen. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Alkohols wurde der Rückstand mit etwas Wasser versetzt, wobei sich ein zäher, zu festen Klümpchen zusammengeballter Körper ausschied. Derselbe lieferte in wenig Alkohol gelöst, nach etwas Wasser-Zusatz kleine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 78—79°.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

0,1204 Gramm Substanz erzeugten:
13,8 ccm. Stickstoff, bei 0,738 m. Druck, 21° C.

Gefunden:	Theorie:
N = 12,96 %.	13,4 %.

Amylbenzylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NHC_5H_{11} \\ NH\,CH_2\,C_6H_5 \end{cases}$$

Wird auf analoge Weise dargestellt; er krystallisirt bei mehrtägigem Stehen aus alkoholischer Lösung in schönen, zu Rosetten gruppirten, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 95° gefunden wurde.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,1401 Gramm Substanz lieferten:

16,3 ccm. Stickstoff, bei 0,738 m Druck und 21° C.

Gefunden:	Theorie:
N = 13,15 %	11,72 %

Piperidylbenzylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NC_5H_{10} \\ NH\,CH_2\,C_6H_5 \end{cases}$$

bildet sich aus zwei Molekülen Piperidin und einem Molekül Benzylharnstoffchlorid in alkoholischer Lösung. Der Harnstoff wird aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt und wird dabei in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 101—102° erhalten.

Die Stickstoffbestimmung ergab

0,1861 Gramm Substanz lieferten:

21,0 ccm. Stickstoff, bei 0,724 m. Druck und 19,5° C.

Gefunden:	Theorie:
N = 12,60 %	12,84 %

Einwirkung von Benzol auf Benzylharnstoffchlorid.

3 Gramm Benzylharnstoffchlorid wurden in 30 Gramm Benzol gelöst und allmählich 10 Gramm wohlgetrocknetes Aluminiumchlorid eingetragen. Die Flüssigkeit färbte sich unter starkem Aufschäumen auf dem Wasserbade dunkelgelb, und es entwich eine grosse Menge Salzsäure. Nachdem die Entwickelung derselben aufgehört hatte, wurde das Reactions-

produet in viel kaltes Wasser eingetragen. Es entstand eine klare Lösung, auf welcher die Benzolschicht braungefärbt schwamm. Dieselbe wurde abgehoben, das Benzol verdunstet, mit Aether extrahirt, und nach dem Verdunsten des Aethers der Rückstand, welcher ein braungefärbtes, chlorfreies Oel vorstellt, in einen Vacuum-Exsiccator gestellt. Selbst nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator war eine Erstarrung des Oels nicht eingetreten. Zur Analyse war das Oel seiner schmutzigbraunen Farbe wegen nicht geeignet. Zum Fractioniren war es zu wenig. Ohne Zweifel liegt das Benzylderivat von Benzamid vor:

$C_6H_5CONHCH_2C_6H_5$, welches sich nach der Gleichung:

$$CO\begin{<}{Cl}{NHCH_2C_6H_5}\end{} + C_6H_6 = CO\begin{<}{C_6H_5}{NHCH_2C_6H_5}\end{} + HCl$$

gebildet hat.

Beim Erhitzen der Substanz mit rauchender Salzsäure im Einschlussrohr auf 120° hatte sich Benzoësäure und salzsaures Benzylamin gebildet, welche als solche unschwer zu erkennen waren.

Der experimentelle Theil vorstehender Arbeit ist von Anfang April bis Ende Dezember 1889 in dem chemischen Laboratorium des Herrn Dr. B. Kühn ausgeführt worden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Dr. Kühn für die werthvollen Rathschläge und für die freundliche Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit herzlich zu danken.

Vita.

Natus sum ego Josefus Riesenfeld a. d. V. Idus Septembr. anno h. s. XLIII in oppido parvo Silesiaco, quod nominatur „Pitschen", patre Ludovico, matre Ernestina, e gente Muehsam, cuius mortem praematuram valde lugeo. Fidei addictus sum mosaicae. Litterarum primordiis cum domi imbutus essem, Vratislaviam pater me misit et gymnasio, cui a Fridericio Rege nomen est, erudiendum tradidit. Vere a. h. s. LXII primae testimonium classis adeptus, arti pharmaceuticae studere coepi. Tentamine ordinario superato inter cives academiae Vratislaviensis adscriptus sum, ut ad rerum naturalium studia incumberem. Summos, qui sunt in arte pharmaceutica honores adeptus et e bello Gallico anni LXXI h. s. plane incolumis reversus, uxorem meam in matrimonium duxi, medicina in oppido, cui est nomen „Gross-Strehlitz" adempta, anno h. s. LXXXII Vratislaviam me contuli, ubi praecipue studiis me dedi chemicis, physicis, botanicis. Brevi postquam in urbe, quae dicitur „Ratibor" per duos annos artem pharmaceuticam exercui, Berolinae pharmacopola domicilium collocavi, studiis rerum naturalium et philosophiae deditus.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Vratislaviae:

Loewig, Goeppert, Cohn, Poleck, Roemer, Marbach, E. Meyer, de Richter, Friedländer, Gscheidlen.

Berolinae:

de Hofmann, Bastian, Munk, Liebreich, de Treitschke, H. Levin, Eichler.

Quibus omnibus praeceptoribus ornatissimis, de studiis meis optime meritis, gratias ago semperque habebo quam maximas.